Über die

Alkylierung von Ketonen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

ACAD
LUGD. BAT
BIBL.

vorgelegt von

Ernst Lemien
aus Wilmshagen (Pomm.).

Göttingen 1914.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. August 1914.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Kötz.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von November 1913 bis August 1914 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Kötz ausgeführt.

Theoretischer Teil.

1. Alkylierung mittelst β-Ketonoxalestern.

Die Darstellung von hydroaromatischen β-Ketonkarbonestern aus β-Ketonoxalestern, die sich in der Cyklohexan- und Cykloheptanreihe leicht verwirklichen läßt, ließ sich in der Cyklopentanreihe[1]) nicht durchführen. Kötz und Blendermann[2]) versuchten daher für die Bildung höherer Homologen der Ketone anstatt der Alkylierung von Ketonkarbonestern die der Ketonoxalester zu setzen.

Es gelang ihnen, den Isothujonoxalester zu methylieren, über den Methyl-1-cyklohexanon-3-oxalester-4 das Methyl-4 (bezw. Äthyl-4- und Benzyl-4-) Methyl-1-cyklohexanon-3 zu bilden und vom Acetonoxalester ausgehend Methyläthylketon zu erhalten. J. Meyer[3]) gelangte auf diese Weise vom Methyl-1-cyklohexanon-2 zum Dimethyl-1-3-cyklohexanon-2.

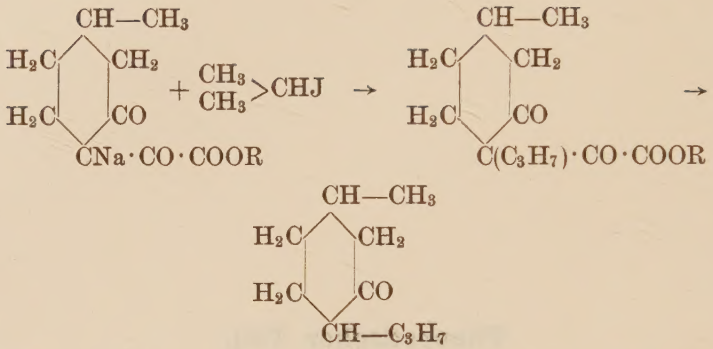
Da Kötz und Blendermann[2]) die Durchführung der Menthonsynthese im Sinne der Formelbilder

---

1) Ann. Chem. **348**, 112 (1906).

2) Diss. Göttingen 1913; Journ. f. prakt. Chemie **88**, 257 (1913), Patent 266520 (1912).

3) Diss. Göttingen 1913.



nicht glückte, hatte ich nun zunächst als Aufgabe die Beantwortung der Frage, inwieweit lassen sich Alkyle wie Methyl, Äthyl, Allyl, Benzyl, Propyl und Isopropyl in β-Ketonoxalester der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe einführen, und die Ergebnisse mit dem Verhalten der entsprechenden β-Ketonkarbonester zu vergleichen.

Weiterhin interessierte es, den Ort des Eintrittes des Karbonylkarboxäthyls, $-CO.COOC_2H_5$, bei der Einwirkung von Oxalester auf gemischte Ketone der Fettreihe, wie z B. Methyläthylketon, zu bestimmen und Vergleiche mit dem Verhalten cyklischer Ketone, wie z. B. Methyl-1-cyklohexanon-3 anzustellen. Besonderes Interesse hatte weiter die Methylierung einiger Ketone $C_9H_{14}O$ in der hydroaromatischen Reihe über die β-Ketonoxalester und die Oxymethylenverbindungen, da ich dadurch zu Körpern von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ als zu neuen Kampferarten zu kommen hoffte.

---

1) Vom Natriumacetonoxalester (Natriumacetbrenztraubensäureester) $CH_3.CO.CHNa.CO.COOR$ ausgehend, gelang die Bildung des Methylacetons (Methyläthylketons),

Äthylacetons (Methylpropylketons), Allylacetons und Benzylacetons, die des Propyl- und Isopropylacetons dagegen nicht, während mittelst des Natriumacetonkarbonesters bereits sämtliche angeführte Ketone erhalten worden waren.

Als Zwischenprodukte ließen sich Methyl- und Äthylacetonoxalester isolieren. Allyl- und Benzylacetonoxalester dagegen nicht; hier ist zu bemerken, daß Methyl-, Äthyl- und Allylacetessigester sich destillieren lassen, Benzylacetessigester[1]) dagegen nicht leicht. Über die Geschwindigkeit der Einführung der Alkyle gilt für den Acetonoxalester und Karbonester dieselbe Reihenfolge: Methyl, Äthyl, Allyl, Benzyl, Propyl, Isopropyl; bei dem Oxalester ist allgemein die Geschwindigkeit der Umsetzung kleiner als bei dem Karbonester. Über die Möglichkeit, cyklische Ketone über ihre β-Ketonoxalester zu alkylieren, liegen außer den oben erwähnten Erfahrungen von Kötz und seinen Mitarbeitern folgende Ergebnisse vor, die in einer Dissertation von Augspurger[2]) und in Wallachs »Terpene und Kampfer« 1914 S. 448 angeführt sind, mir aber erst nach Abschluß dieses Kapitels zur Kenntnis kamen: In den Methyl-1-cyklohexanon-3-oxalester-4 läßt sich der Allylrest einführen, Propyl und Isopropyl dagegen nicht.

Nach Untersuchungen Einhorns, Dieckmanns, Kötz' gelingt die Einführung von Methyl, Äthyl, Allyl, Benzyl, Isopropyl und Propyl in die cyklischen β-Ketonkarbonester, und nach den vorliegenden Beobachtungen liegen im allgemeinen die Verhältnisse so, wie bei den Oxal- und Karbonestern der Fettreihe.

Die Einführung einer zweiten Methylgruppe in den Acetonoxalester gelang mir leider nicht, während sie

---

1) Ehrlich Ann. **187**, 12; vgl. dagegen Ann. **268**, 123.

2) Augspurger Diss. Gött. 1913.

bei dem entsprechenden β-Ketonkarbonester, dem Acetessigester, mit Leichtigkeit zu erreichen ist.

2) Ortsbestimmung des Eintrittes der —CO.COOR-Gruppe in gemischte Ketone.

Bei gemischten Ketonen der Fettreihe wie bei dem Methyl-Äthylketon war die Frage nach dem Eintritt eines Moleküls Oxalesters, die zu Stoffen der Konstitution:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.CH_2.CH_3 \\ | \\ CO.COOC_2H_5 \end{array}$$

Propionylbrenztraubensäureester

und

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.CH_3 \\ | \\ CO.COOC_2H_5 \end{array}$$

Methyl-acetylbrenztraubensäureester

führen konnte, noch offen.

Harries und Müller[1]) fanden, daß bei der Kondensation von Methyläthylketon mit Benzaldehyd zwei isomere Einwirkungsprodukte entstehen, je nach der Einwirkung in saurer oder alkalischer Lösung. Im ersten Falle entsteht nämlich

$$C_6H_5CH = C(CH_3).CO.CH_3,$$

im zweiten:

$$C_6H_5CH = CH.CO.CH_2.CH_3,$$

mit anderen Worten: einmal findet die Kondensation an der Methylengruppe, ein anderes Mal an der Methylgruppe statt.

Die Einwirkung salpetriger Säure auf Methyläthylketon verläuft so, daß die Methylengruppe durch die Oximgruppe ersetzt wird und so ein Diacetylmonoxim entsteht ($CH_3.CO.C(=NOH).CH_3$).

Daß sich Propionylbrenztraubensäureester bildet, wenn ein Mol. Methyläthylketon und ein Mol. Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat zusammentreten, daß also der Oxalester in die endständige Methylgruppe tritt,

---

1) B. **35**, 166 (1902).

geht, abgesehen von dem abweichenden Verhalten des Kondensationsproduktes bei der Destillation[1]) von dem des Methylacetonoxalesters daraus hervor, daß, während sich Methylacetylbrenztraubensäureester nicht in Dimethylacetylbrenztraubensäureester $CH_3.CO.C(CH_3)_2CO.COOR$ überführen ließ, für den isomeren Propionylbrenztraubensäureester nach den oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten bei der Alkylierung von β-Ketonoxalestern das Gelingen der Methylierung vorauszusehen war. Der Propionylbrenztraubensäureester ließ sich durch Natriumäthylat und Jodmethyl in das Dimethyl-1-3-cyklopentantrion-2,4,5 überführen, zu dem Claisen[2]) aus Diäthylketon und Oxalester gelangte

$$H_3C.CH_2.CO.CH_2.CH_3 \quad ROOC—COOR \rightarrow CH_3.CH.CO.CH—CH_3 \quad (CO—CO)$$

Für die Bildung dieses Stoffes aus dem Propionylbrenztraubensäureester kommen zwei Wege in Betracht:

$$CH_2.CO.CH_2.CH_3 \quad (CO.COOR) \quad \nearrow \; CH_3.CH.CO.CH_2.CH_3 \; (I.) \; \searrow \; CH_3.CH.CO.CH.CH_3 \; (CO—CO)$$

$$CO.COOR \quad \searrow \; CH_2.CO.CH.CH_3 \; (II.) \; (CO—CO) \quad \nearrow$$

Daß das Dimethyl-1-3-cyklopentantrion-2,4,5 über den Methyl-propionyl-brenztraubensäureester (I.) gebildet ist, geht daraus hervor, daß das Methyl-1-cyklopentantrion-2,4,5 (II.), das Diels, Sielisch und Müller[3]) aus 1 Mol. Methyläthylketon und 2 Mol. Oxalester, ich auch aus dem Propionylbrenztraubensäureester bei vorsichtiger Destillation und durch Kondensation mittelst Natriumäthylats erhielt, sich nicht methylieren läßt.

---

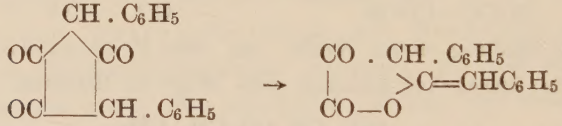
1) Praktischer Teil S. 28.

2) Claisen, A. **284**, 246 (1895). 3) B. **39**, 1329 (1906).

Auf eine bemerkenswerte Eigenschaft des Dimethyl-1-3-cyklopentantrions-2,4,5 sei hier hingewiesen. Nach längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt lagert es sich um in ein Isomeres von viel niedrigerem Schmelzpunkt. Die Erklärung für diese Erscheinung sehe ich in einer Laktonbildung

$$\begin{array}{l} CO\,.\,CH{-}CH_3 \\ |\quad >CO \\ CO\,.\,CH\,.\,CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CO\,.\,CH\,.\,CH_3 \\ |\quad >C{=}CH\,.\,CH_3 \\ CO{-}O \end{array}$$

Ähnliche Erscheinungen sind mehrfach von J. Meyer[1]) bei Kondensationsprodukten aus Ketonen- und Oxalestern beobachtet worden. Diese steht auch im Einklang mit der von Claisen[2]) beobachteten Tatsache, daß das Oxalyl-Dibenzylketon beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das Isooxalyl-Dibenzylketon verwandelt wird.



Für die Annahme der Laktonformel mit einer doppelten Bindung spricht auch die Tatsache, daß der Körper mit Palladium und Wasserstoff reduzierbar ist. Er geht demnach in einen Körper über von der Formel:

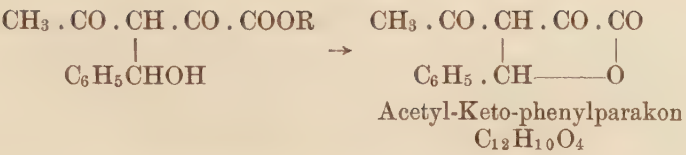
$$\begin{array}{l} CO{-}CH\,.\,CH_3 \\ |\quad >CH\,.\,CH_2\,.\,CH_3 \\ CO{-}O \end{array}$$

In folgender Richtung wurde ein weiterer Beweis dafür geführt, daß sich aus einem Mol. Methyläthylketon + 1 Mol. Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat Propionylbrenztraubensäureester bildet. Nach Ruhemann[3]) entsteht aus Acetonoxalester und Benzaldehyd im Sinne folgender Formelbilder ein Lakton:

---

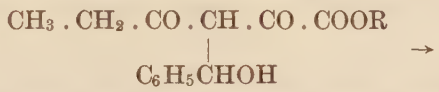
1) J. Meyer, Diss. Göttingen 1913; Journ. f. pr. Chemie **88**, 261 (1913).

2) Claisen, A. **284**, 247 (1895). 3) Soc. **89**, 47.

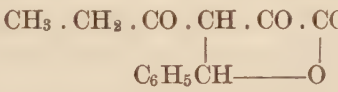


Acetyl-Keto-phenylparakon
$C_{12}H_{10}O_4$

Propionylbrenztraubensäureester müßte analog



Propionyloxybenzylbrenztraubensäureester

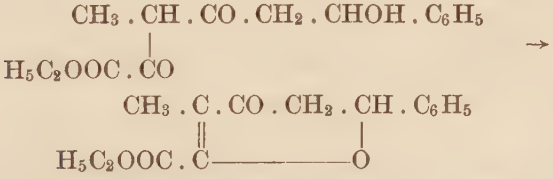


Propionylketophenylparakon $C_{13}H_{12}O_4$

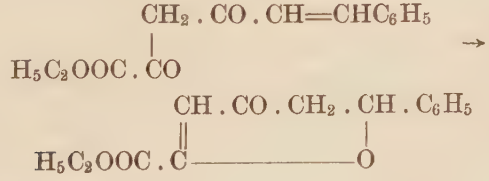
geben.

Es gelang mir, diese Umsetzung zu verwirklichen.

Im Falle, daß sich aus Methyläthylketon und Oxalester Methylacetylbrenztraubensäureester bildet, müßte über den Methyl-[β-Phenyl-β-Oxy-propionyl-]brenztraubensäureester



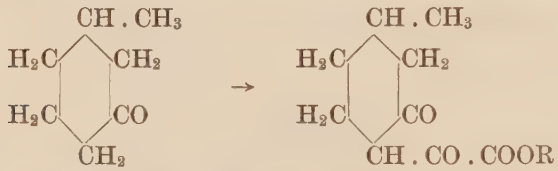
ein Pyronderivat $C_{15}H_{16}O_4$ entstehen, wie Claisen und Kerstiens[1]) es im Sinne der Bilder



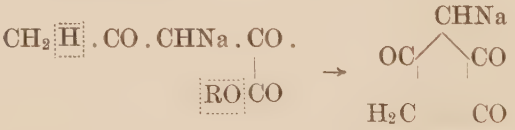
durchgeführt hatten.

1) B. **24**, 115 (1891).

Zu dem Eintritt des Oxalesters in die Methylgruppe des Methyläthylketons kann die Beobachtung von Kötz[1]) in Parallele gestellt werden, daß Methyl-1-cyklohexanon-3 in Methyl-1-cyklohexanon-3-Oxalester-4 übergeführt wird.



Erwähnt sei hier, daß das niedere Homologe des Propionylbrenztraubensäureesters, der Acetonoxalester, nicht auf dieselbe Art zum Ringschluß zu bewegen ist. Sehr wahrscheinlich ist aber, daß letzterer durch stärkere Kondensationsmittel, wie Essigsäureanhydrid, doch Ringschluß gibt. Claisen[2]) erhielt nämlich aus Natriumacetonoxalester und Essigsäureanhydrid eine blau gefärbte Natriumverbindung von der Formel: $C_5H_3O_3Na$, für die man folgende Konstitution sehr gut hinnehmen könnte:



Über den Eintritt des Ameisensäureesters in gemischte aliphatische Ketone waren meine Versuche weniger günstig. Dies lag daran, daß zwar die entstandenen Natriumsalze der Oxymethylenverbindung leicht zugänglich, die freien Oxymethylenverbindungen aber recht unbeständig sind. Die Versuche gingen darauf hinaus, die Oxymethylenverbindung mittelst Palladium und Wasserstoff zu reduzieren zu Ketonen und diese zu identifizieren. Sie hätten dann einen Rückschluß auf die Art der Kondensation gestattet, z. B.

1) Ann. **342**, 306 (1905). 2) Claisen, A. **284**, 246 (1894).

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_3 \begin{cases} \nearrow CHOH = CH . CO . CH_2 . CH_3 \\ \searrow CH_3 . CO . C(= CHOH) . CH_3 \end{cases}$$

$$\rightarrow \quad CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_3 \quad \text{Diaethylketon}$$

$$\rightarrow \quad CH_3 . CO . CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \quad \text{Methylisopropylketon}$$

3) Im Anschluß an die vorhergehenden Untersuchungen versuchte ich die Methylierung von Ketonen $C_9H_{14}O$ der hydroaromatischen Reihe, wie Nopinon[2] und Sabinenketon[2], als zweier leicht zugänglicher Ketone dieser Reihe, zu denen sonst u. a. noch π-Norkampfer[1]), Fenchocamphoron[2]) und Methyl-1-bicyclo(2 . 2 . 2)-octanon-7[3]) und Isocamphoron[4]) zu rechnen sind. Hierbei stellte sich heraus, daß die Methylierung über die Oxalester unpraktisch ist, vielmehr einzig und allein die Oxymethylenverbindungen zu den entsprechenden Methylverbindungen zu reduzieren sind. Es gelang mir so die Bildung zweier kampferartig riechenden Körper, des Methylnopinons (I) und des Methylsabinenketons (II) der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$,

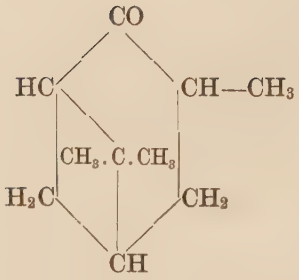
---

1) Semmler, B. **40**, 4467 (1907).

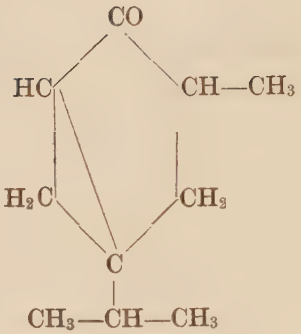
2) Wallach, A. **300**, 315 (1898) u. Terpene u. Campher (1914).

3) Semmler, B. **40**, 4847 (1907).

4) v. Rechenberg, Diss. Göttingen, 1913 u. Wallach, Terpene u. Campher 1914.

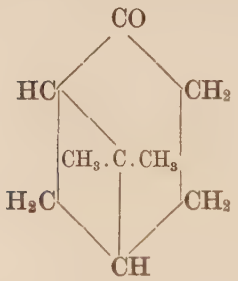


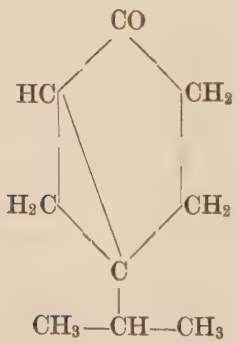
I.

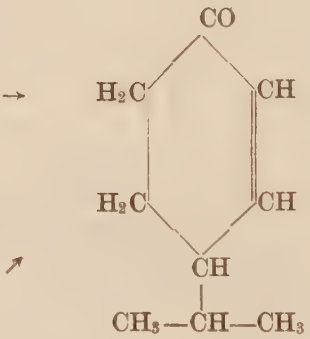


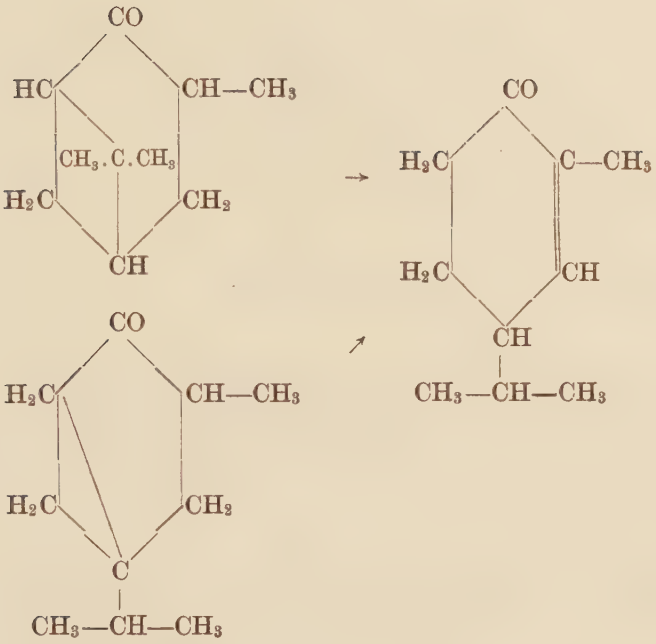
II.

die von anderer Seite — nach Wallachs Verfahren der Umwandlung von Nopinon und Sabinenketon in Isopropyl-1-Cyklohexen-2-on-4 mittelst Schwefelsäure — in Isopropyl-1-Methyl-3-cyklohexen-2-on-4

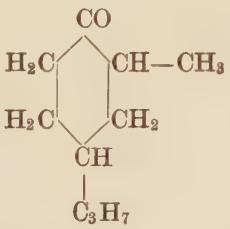








und hierüber durch Reduktion in das — einzige noch unbekannte — m-Menthon-6 [1]) (Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-6) übergeführt werden sollen.



1) Vgl. Kötz u. Michels Ann. **348**, 91. 1906.

Praktischer Teil.

I.

Acetonoxalester → Methyl-acetyl-brenztraubensäure-ester (Methylacetonoxalester).

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5$$
$$\rightarrow \quad CH_3 . CO . CH(CH_3) . CO . COOC_2H_5.$$

58 g Aceton und 146 g oxalsaures Äthyl wurden stark abgekühlt und zu dieser Mischung ebenfalls stark gekühltes Natriumäthylat (23 g Natrium in 460 g absolutem Alkohol gelöst) gegeben. Der ausgeschiedene Natriumacetonoxalester wurde abgesaugt und auf Tontellern getrocknet.

a) Methylierung mit Methyljodid.

30 g der Natriumverbindung wurden mit 38 g Methyljodid (Überschuß!) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Eintritt neutraler Reaktion erhitzt (ca. 8 Std. lang). Der gebildete Methylacetonoxalester, den Blendermann[1]) sofort mit 10 %iger Natronlauge zum Keton verseift hatte, wurde isoliert. Der Kolbeninhalt wurde dazu in eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegeben, dabei schied sich am Boden des Gefäßes ein braunes Öl ab. Dieses wurde zur Entfernung von ausgeschiedenem Jod mit schwefliger Säure gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert.

1) Blendermann, Diss. Göttingen 1913.

Die bei 15 mm von 120° an übergehenden Bestandteile wurden dann unter gewöhnlichem Druck destilliert, bis ein konstanter Siedepunkt gefunden wurde.

Die Fraktion von 221° stellte ein gelbliches schweres Öl dar, dessen Analyse für den Methylacetonoxalester stimmte.

0,2040 g gaben 0,4166 g CO_2 und 0,1267 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:	Gefunden:
C 55,81 %	55,70 %
H 6,98 %	6,95 %

b) Methylierung mit Dimethylsulfat.

30 g des Natriumacetonoxalesters wurden mit 31 g Dimethylsulfat versetzt, mit etwas Benzol verdünnt und im Ölbade zwei Stunden lang auf 130° erhitzt. Die Methylierung geht besser als mit Jodmethyl. Das entsteheude braune Öl wurde in kalter verdünnte Schwefelsäure gegeben und wie oben weiter behandelt. Bei 221° siedete der Methylacetonoxalester in guter Ausbeute über.

*Versuch zur Bildung von Dimethylacetylbrenztraubensäureester (Dimethyl*acetonoxalester):

$CH_3 . CO . C(CH_3)_2 . CO . COOC_2H_5$.

10 g Acetonmethyloxalester wurden zu gekühltem Natriumäthylat (1,3 g Na in 26 g absolutem Alkohol) gegeben, um die Natriumverbindung zu bekommen, aus der durch Methylierung der dimethylierte Acetonoxalester entstehen sollte. Nach einiger Zeit schied sich ein gelber schmieriger Brei ab, der nicht zu trocknen und nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Bei der Behandlung dieses Breis mit Jodmethyl und Verarbeitung des Reaktionsproduktes in der beschriebenen Weise entstand kein Dimethylacetylbrenztraubensäureester.

Äthyl-acetyl-brenztraubensäureester (*Äthyl*acetonoxalester):

$CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . CO . COOC_2H_5$.

a) 25 g Natriumacetonoxalester wurden mit einem großen Überschuß an Jodäthyl (50 g) zehn bis zwölf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; es war neutrale Reaktion eingetreten. Zur Isolierung des entstandenen Esters wurde wie beim Methylacetonoxalester verfahren.

b) 25 g Natriumacetonoxalester wurden mit 50 g Jodäthyl unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol sechs Stunden lang im Rohr auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in kalte Schwefelsäure gegeben und in der beschriebenen Weise weiter behandelt.

c) Aus para-Toluolsulfosäurechlorid und absolutem Alkohol stellte ich nach Ullmann und Werner[1]) p-toluolsulfosaures Äthyl her. Dieses ließ ich in alkoholischer Lösung auf den Natriumacetonoxalester einwirken, indem ich die Mischung im Ölbade auf 150° mehrere Stunden lang erhitzte. Das gebildete Produkt wurde wie oben weiter behandelt.

Nach diesen drei Methoden (die letzte ist die ungünstigste) kam ich zu einem Ester, der bei 235° unter gewöhnlichem Druck siedete und ein tief gelb gefärbtes Öl darstellte. (Die Farbtönung vertieft sich also mit der Einführung höher molekularer Alkylgruppen, der Acetonoxalester ist farblos). Die Analyse stimmte für den Äthylacetonoxalester.

0,1244 g gaben 0,2641 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4$:	Gefunden:
C 58,06 %	57,90 %
H 7,53 %	7,43 %

1) A. **327**, 120 (1903).

Acetonoxalester → Allylacetonoxalester → Allylaceton:

$$CH_3 . CO . CH(CH_2 . CH = CH_2) . CO . COOC_2H_5$$
$$\rightarrow CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH = CH_2.$$

20 g Natriumacetonoxalester wurde mit 20 g Allyljodid und etwas absolutem Alkohol vermischt. Nach eintägigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Umsetzung erfolgt und neutrale Reaktion eingetreten. Der entstandene Ester ließ sich jedoch nicht ohne große Zersetzung destillieren, selbst im Vakuum ging diese sehr leicht vor sich. Das ganze Reaktionsprodukt wurde deshalb mit der entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge drei Stunden lang gekocht und verseift. Darauf wurde Wasserdampf durch das Gemisch geblasen. Ein gelbes, ganz intensiv stechend riechendes Öl ging über, das mit Äther ausgezogen wurde. Dieses Öl siedete bei 129—130°, das Semicarbazon schmolz bei 100—102°, wie schon J. v. Braun und Stechele[1]) für das des Allylacetons gefunden hatten. Das Öl war also Allylaceton.

Acetonoxalester → Benzylacetonoxalester → Benzylaceton:

$$CH_3 . CO . CH(CH_2 . C_6H_5) . CO . COOC_2H_5$$
$$\rightarrow CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5.$$

20 g Natriumacetonoxalester wurden mit 16 g Benzylchlorid unter Zusatz von wenig Benzol auf dem Wasserbade erhitzt. Die Umsetzung geht nach längerem Erhitzen ziemlich schnell vor sich, häufiges Umschütteln des Kolbeninhalts befördert die Ausbeute, da es die Verharzung verhindert. Die Reaktionsmasse wird verseift, da sich herausgestellt hatte, daß der Ester sich nahe seinem Siedepunkt unter Entwicklung

1) B. **33**, 1472 (1900).

brenzlicher Dämpfe sehr schnell zersetzt und auch im Vakuum nicht destillierbar ist. Mit absolut alkoholischer Kalilauge wurde der Kolbeninhalt mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht und das gebildete Produkt mit Wasserdampf behandelt. Es ging ein angenehm riechendes Öl über, das neben unverändertem Benzylchlorid Benzylaceton enthielt, von dem ich das Semicarbazon herstellte. Das Benzylaceton war in der Fraktion 237—240° enthalten, es ist ein schwach gelb gefärbtes Öl.

Versuch zur Bildung des Propylacetonoxalester:

$$CH_3 . CO . CH(CH_2 . CH_2 . CH_3) . CO . COOC_2H_5.$$

10 g Natriumacetonoxalester und 15 g Propyljodid wurden mit wenig absolutem Alkohol im Rohr mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Eine merkliche Einwirkung hatte nicht stattgefunden, etwas unverändertes Propyljodid wurde zurückgewonnen.

Versuch zur Bildung des Isopropylacetonoxalesters:

$$CH_3 . CO . CH\left(CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right) . CO . COOC_2H_5.$$

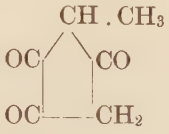
10 g Natriumacetonoxalester wurden mit 15 g Isopropyljodid und ein wenig absolutem Alkohol im Rohr zehn Stunden lang auf 130° erhitzt. Das ziemlich verharzte Produkt enthielt etwas unverändertes Isopropyljodid, der isopropylierte Acetonoxalester war aber nicht entstanden und konnte bei wiederholter Ausführung des Versuches nicht bekommen werden.

II.

Einwirkung des Oxalesters auf gemischte Ketone.

1 Mol. Methyläthylketon + 2 Mol. Oxalester.

Versuch zur Methylierung des (1-)Methylcyklopentantrions (2, 4, 5)



13 g des nach Diels, Sielisch und Müller[1]) aus 1 Mol. Methyläthylketon + 2 Mol. Oxalester gebildeten Methylcyklopentantrions wurden zu der entsprechenden Menge Natriumäthylat (2,3 g Na in 46 g absol. Alkohol) gegeben und dazu ein Überschuß an Jodmethyl gebracht (17 g). Nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade war noch keine Methylierung erfolgt. Unverändertes Methylcyklopentantrion (Smp. lufttrocken 78—79°) wurde zurückgewonnen.

1 Mol. Methyläthylketon + 1 Mol. Oxalester:

$$CH_3 . CH_2 . CO . CH_3 + ROOC . COOR$$
$$\downarrow$$
$$CH_3 . CH_2 . CO . \check{C}H_2 . CO . COOR.$$

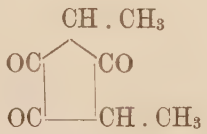
Propionylbrenztraubensäure.

12,5 g Na werden in 125 g absolutem Alkohol gelöst, dann wird zu dem stark gekühlten Äthylat unter ständigem

1) Ber. **39**, 1339 (1906)

Rühren eine Mischung von 36 g Methyläthylketon und 73 g Oxalester langsam zugegeben. Die Lösung, die sich allmählich gelb färbt, wird etwa 17 Stunden sich selbst überlassen, dann unter Eiskühlung mit verd. SO_4H_2 bis zur sauren Reaktion versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Na_2SO_4 getrocknet, abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 13 mm geht der Ester zwischen 108 und 112° fast vollständig über.

Dimethyl (1,3)-cyklopentantrion (2, 4, 5):



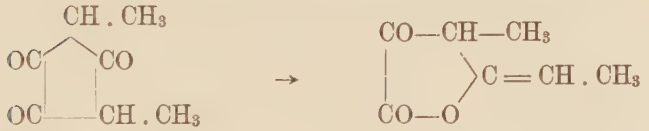
Zur Darstellung dieses Körpers wurde der Propionylbrenztraubensäureester nicht erst isoliert, sondern die 17 Stunden sich selbst überlassene gelbe Lösung vom überschüssigen Alkohol durch Abdestillieren befreit und mit einer überschüssigen Menge Jodmethyl ca. 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt (bis zum Eintritt neutraler Reaktion). Der anfangs dicke Brei war allmählich einer braunen schweren Flüssigkeit gewichen. Das Reaktionsprodukt wurde in eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegeben; am Boden des Gefäßes schied sich ein dunkles Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 15 mm fraktioniert. Nach einem Vorlauf bis etwa 100° bildeten sich im Kühler Kristalle. Die Destillation wurde zunächst noch sehr vorsichtig fortgesetzt, dann ganz unterlassen. Der Kolbeninhalt erstarrte teilweise. Die Kristalle wurden herausgebracht, auf Tonteller gestrichen und

aus heißem Essigester umkristallisiert. Der Körper schmolz bei 142°, nach vorhergehendem Erweichen und bildete schöne lange Nadeln. Die Analyse stimmte für das Dimethylcyklopentantrion.

0,1178 g gaben 0,2584 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.

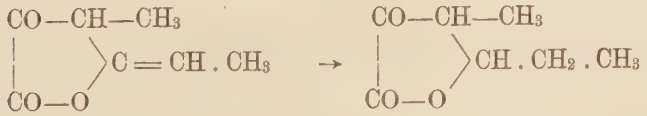
Berechnet für $C_7H_8O_3$:	Gefunden:
C 60,00 %	59,82 %
H 5,71 %	5,65 %

Laktonbildung aus dem Dimethylcyklopentantrion.



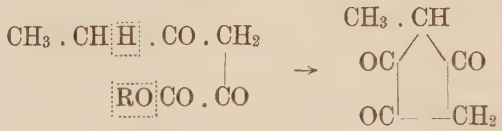
3 g Dimethylcyklopentantrion wurden längere Zeit vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit kristallisierten nach einiger Zeit Kristalle aus, die den Schmelzpunkt bei ca. 68° zeigten. Die Analyse stimmte für $C_7H_8O_3$.

Reduktion des Laktons:



0,5 g Lakton wurden in alkoholischer Lösung in die Ente gebracht und mit 5 ccm 1 %iger $PdCl_2$-Lösung versetzt. Beim Schütteln in der Wasserstoffatmosphäre nahm die Substanz 92 ccm H auf. Berechnet waren für die Substanz 80 ccm, der Rest ist auf die Reduktion des $PdCl_2$ zu rechnen.

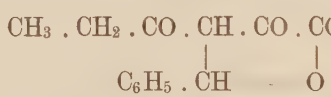
Kondensation des Propionylbrenztraubensäureesters für sich und mittels Natriumäthylat zum Methylcyklopentantrion.



Bei der Destillation des unreinen Propionylbrenztraubensäureesters traten meistens im Kühlrohr, nachdem der größte Teil überdestilliert ist, Kristalle auf, die sich als Methylcyklopentantrion erwiesen. Smp. lufttrocken 78—79°.

20 g Propionylbrenztraubensäureester wurden mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mehrere Tage erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt waren in geringer Ausbeute Kristalle zu gewinnen, die als Methylcyklopentantrion identifiziert wurden.

Kondensation des Propionylbrenztraubensäureesters mit Benzaldehyd:



Propionylketophenylparakon.

5,5 g Propionylbrenztraubensäureester wurden mit 3,3 g Benzaldehyd (frisch destilliert) unter Zusatz von 8 Tropfen Piperidin versetzt. Die Mischung erwärmte sich zunächst stark und färbte sich gelblich, sie wurde sich selbst überlassen. Bereits am nächsten Tage hatten sich Kristalle abgesetzt und nach drei bis vier Tagen war die Reaktionsmasse zu einer halbfesten Masse erstarrt. Der gelbe Kristallbrei wurde abgesaugt. Nach dem Abstreichen auf Tonteller, Umkristallisieren aus heißem Alkohol (Wasser löste den

Körper zu wenig) entstanden weiße Nadeln, die bei 177—178° schmolzen. Die Substanz hat Säureeigenschaften, löst sich in Na_2CO_3 und Ammoniak und gibt mit Alkohol und Eisenchlorid tiefe Rotfärbung.

0,1687 g gaben 0,4179 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C 67,24 %	67,56 %
H 5,17 %	5,26 %

Propionylbrenztraubensäure + Benzaldehyd.

4 g Ester wurden mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter häufigem Rühren im Ölbade bis auf 120° erhitzt; es entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Abkühlen in einer Kältemischung weiße Krystalle abscheiden, die am besten aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Ausbeute etwa 3 g Propionylbrenztraubensäure.

2 g dieser Säure wurden in Alkohol mit 1,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin gemischt und zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandenen Kristalle wurden am nächsten Tage abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Es hatte sich ebenfalls Propionylketophenylparakon gebildet.

Versuche zur Darstellung beständiger Derivate des Oxymethylenäthylmethylketons.

Das freie Oxymethylenmethyläthylketon soll nach einer Angabe Steindorffs[1]) von Claisen bereits dargestellt sein, doch ist es an der fraglichen Stelle nicht beschrieben worden. Zu seiner Darstellung wurde folgender Versuch angestellt:

1) Steindorff, Diss. Gött. 1903.

In einem Becherglase wurden zu 36 g Methyläthylketon 60 g Amylformiat und 150 g wasserfreier Äther gegeben, die Flüssigkeit mit einer Kältemischung gut abgekühlt und allmählich 12 g feine Natriumschnitzel hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wurde von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt, und der dicke gelbe Brei über Nacht stehen gelassen, damit möglichst alles Natrium umgesetzt wurde. Darauf wurden 150 ccm Eiswasser hinzugegeben, das alles löste, und die wäßrige Schicht wurde noch mehrmals ausgeäthert und zur Vertreibung des Äthers Luft durch die Flüssigkeit geblasen. Nun wurde mit 30 %iger Essigsäure angesäuert; dabei schied sich ein Öl ab. Bei der Destillation, selbst im Vakuum, trat Zersetzung und Verharzung ein.

Methoxymethylenmethyläthylketon:

$$CH_3 . CO . C = (CHOCH_3) . CH_3$$

oder

$$(CHOCH_3) = CH . CO . CH_2 . CH_3 ?$$

Die vom überschüssigen Alkohol möglichst befreite Natriumverbindung des Oxymethylenmethyläthylketons wird mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt war kein methyliertes Produkt zu isolieren.

Äthoxymethylenmethyläthylketon:

$$CH_3 . CO . C = (CHOC_2H_5) . CH_3$$

oder

$$(CHOC_2H_5) = CH . CO . CH_2 . CH_3 ?$$

7,2 g Methyläthylketon, 20 g Orthoameisensäureäthylester und 23,6 g Essigsäureanhydrid wurden auf dem Sandbade

am Rückflußkühler eine Stunde gekocht, wobei die Mischung sich schwach gelb färbt. Analog dem Verfahren von Claisen bei der Darstellung des Äthoxymethylenmalonesters[1]) setzte ich darauf 1 g Zinkchlorid hinzu; sofort trat eine tief dunkelrote Färbung ein, ein Zeichen, daß eine Umsetzung vor sich gegangen war. Eine Trennung der etwa entstandenen Äthoxymethylenverbindung durch fraktionierte Destillation war nicht möglich.

Benzoylverbindung des Oxymethylenmethyläthylketons:

$$CH_3 . CO . C = (CHOCOC_6H_5)CH_3$$

oder

$$(CHOCOC_6H_5) = CH . CO . CH_2 . CH_3 ?$$

10 g Natriumoxymethylenmethyläthylketon wurden in 25 ccm Wasser gelöst in mehreren Portionen mit 15 %iger Natronlauge und 15 g Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist. Die Temperatur darf 25° nicht übersteigen. Die im Reaktionsprodukt enthaltenen Krystalle wurden abgesaugt und das suspendierte Öl mit Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion, die bei 35 mm bei 180° überging, war ein schwach gelb gefärbtes Öl, das beim nochmaligen Destillieren sehr viele und beim Stehen schon einige Kristalle absetzte, die aus Benzoesäure bestanden. Die Substanz konnte nicht analysiert werden, da ihre Homogenität nicht sicher schien.

3 g der Substanz in methylalkoholischer Lösung wurden sofort in die Ente gebracht, 10 ccm einer 1 %igen $PdCl_2$-Lösung und 5 ccm einer 1 %igen Gummilösung hinzugesetzt und mit Wasserstoff reduziert. Nach zwölfstündigem Schütteln

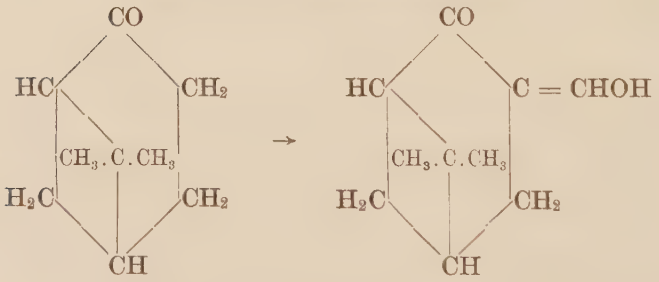
1) Ann. **297**, 75 (1897).

waren 500 ccm Wasserstoff aufgenommen, während 1368 ccm berechnet waren. Die Aufnahme war beendet und ging trotz Zusatzes weiterer Mengen von $PdCl_2$-Lösung nicht weiter. Das Reaktionsprodukt hatte aber einen viel intensiveren Geruch angenommen und zeigte den Geruch des Methylisopropylketons, wie ich durch Vergleich feststellte. Eine weitere Identifizierung des Methylisopropylketons war leider nicht möglich.

III.

Kampfer $C_{10}H_{16}O$ aus Ketonen $C_9H_{14}O$ über Oxalester- und Oxymethylenverbindungen.

Nopinon → Oxymethylennopinon:



10 g des nach den Angaben von Wallach[1]) aus dem nopinsauren Natrium dargestellten Nopinons (Sp. 209°) wurden in einen Kolben gegeben, der 1,75 g Natrium in feinen Schnitzeln und 50 g trocknen Äther enthielt, und unter starker Eiskühlung 10 g Amylformiat hinzugegeben. Die Umsetzung geht langsam vor sich, indem eine gelbe Lösung entsteht. Diese wird über Nacht stehen gelassen,

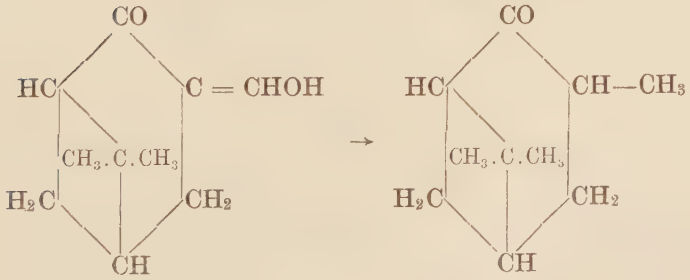
1) A. **356**, 228 (1907).

darauf zur Trennung von überschüssigem Keton und Amylformiat mit Äther ausgezogen und zur Vertreibung des Äthers Luft durch die Flüssigkeit geblasen. Mit 30 %iger Essigsäure angesäuert, entstand nach einiger Zeit eine feste Ausscheidung, besonders nach dem Reiben mit einem Glasstab. Das feste Reaktionsprodukt wird abgesaugt und sofort der Wasserdampfdestillation unterworfen; dabei geht ein reines weißes Destillat über, das im Wasser erstarrt und zur Analyse bereits zu verwenden ist. Ausbeute 7 g. Der schön weiße Körper vom Schmelzpunkt 71—72° färbt sich durch leichte Zersetzung an der Luft allmählich gelb, die durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gewonnenen Kristallnadeln rötlich.

0,1176 g gaben 0,3130 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 72,3 %	71,96 %
H 8,2 %	8,01 %

Oxymethylennopinon → *Methylnopinon:*



2 g Oxymethylennopinon wurden in 16 g Methylalkohol gelöst und mit 10 ccm 1 %iger $PdCl_2$-Lösung und mit 5 ccm 1 %iger Gummilösung in die Ente gebracht und mit Wasserstoff reduziert. Berechnet waren 560 ccm Wasserstoff, auf-

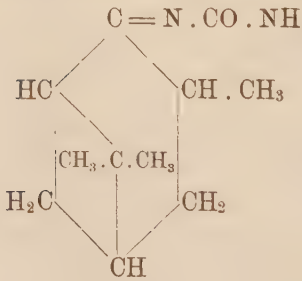
genommen wurden 592 ccm. Der Überschuß war auf die Reduktion des $PdCl_2$ anzurechnen. Auf diese Weise wurden mit Leichtigkeit ca. 20 g Oxymethylennopinon reduziert.

Die vereinigten Reduktionsprodukte wurden auf dem Wasserbade von der Hauptmenge des Methylalkohols befreit, der jedoch etwas Methylnopinon mit sich führte, darauf mit Wasserdampf behandelt. Es ging ein helles Öl über, das ausgesalzen und ausgeäthert wurde. Nach dem Abdestillieren des über Na_2SO_4 getrockneten Äthers blieb ein Öl zurück, das bei 215—216° unter gewöhnlichem Druck siedete und eine schwach gelbe, stark lichtbrechende Flüßigkeit darstellte, die sehr viel intensiveren Geruch besitzt als das Nopinon. Die Wasserstoffabsorption wie die Analyse stimmten für das Methylnopinon.

0,2302 g gaben 0,6651 g CO_2 und 0,2179 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C 78,95 %	78,80 %
H 10,53 %	10,59 %

Semicarbazon des Methylnopinons:



Zu dem von den reduzierten Reaktionsprodukten abdestillierten Methylalkohol wurde viel Wasser hinzugefügt, dabei trat eine Trübung ein. Beim Zusatz einer Lösung von

Natriumacetat und Semicarbazidchlorhydrat fiel sofort ein fester weißer Körper in voluminösen Flocken aus. Es wurde abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Smp. 179—181°.

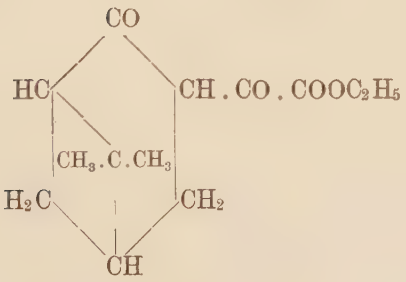
Ein zweites Mal erhielt ich den Körper ölig und konnte ihn nicht gut zum Kristallisieren bringen.

0,1113 g gaben 19,8 ccm bei 735 mm und 11°.

Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$:	Gefunden:
N 20,1 %	20,5 %

Nopinon → *Nopinonoxalester* ↗ *Nopinoncarbonester.* ↘ *Methylnopinon.*

Nopinonoxalester:



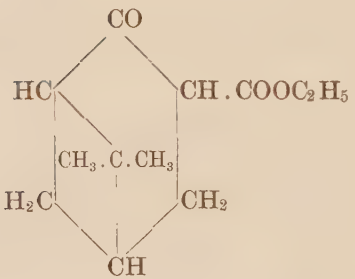
Zu stark gekühltem Natriumäthylat (5 g Na in 70 g absolutem Alkohol gelöst) wurde eine ebenfalls gekühlte Mischung von 28 g Nopinon und 30 g Oxalester gegeben. Die Mischung färbte sich gelb und wurde einige Stunden sich selbst überlassen, es war ein dicker Brei des Natriumsalzes des Nopinonoxalesters entstanden. Dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Durch Zersetzung mit kalter 10 %iger Schwefelsäure wurde ein gelbes schweres Öl erhalten, das abgehoben und getrocknet

wurde. Bei der Fraktionierung im Vakuum bei 17 mm ging bei ca. 160° ein hellgelbes Öl über, das mit Eisenchlorid Rotfärbung gab und sich nach der Analyse als Nopinonoxalester erwies.

0,1661 g gaben 0,3982 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C 65,55 %	65,38 %
H 7,56 %	7,69 %

Nopinoncarbonester:



20 g Nopinonoxalester, der schon zweimal bei gewöhnlichem Druck destilliert und bei 260—280° unter vollkommener Zersetzung übergegangen war, wurden (nach Bieber beim Thujonoxalester[1]) auf dem Sandbade zunächst mehrere Stunden, und als dann noch keine bedeutende CO-Abspaltung erfolgt war, mehrere Tage lang am Rückflußkühler erhitzt. Bei 230° ging eine Fraktion über, die mit Eisenchlorid intensive Violettfärbung zeigte, die typische Reaktion des Ketocarbonesters. Die Analyse stimmte für Nopinoncarbonester.

Der Ester ist viel leichter beweglich als der Oxalester.

0,1838 g gaben 0,4613 g CO_2 und 0,1421 g H_2O.

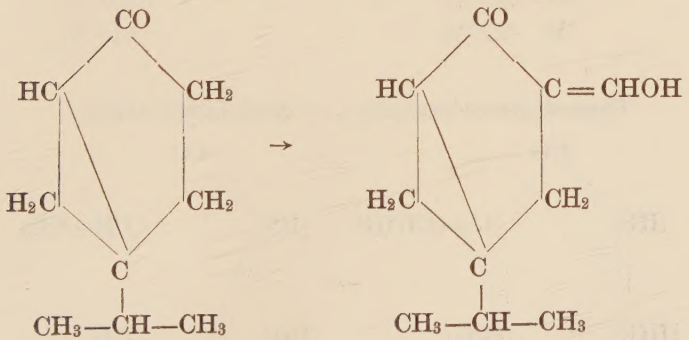
1) Bieber, Diss. Gött. 1905.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C 68,57 %	68,45 %
H 8,57 %	8,65 %

Nopinonoxalester → Methylnopinon.

13 g Natriumnopinonoxalester wurden mit einem großen Überschuß an Jodmethyl auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Die Methylierung ging sehr langsam vor sich, indem sich nur geringe Mengen NaJ ausschieden. Nach mehreren Tagen war jedoch eine größere Menge umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Schwefelsäure gegeben und mit Äther ausgezogen. Die geringe Fraktion, die etwas höher siedete als der Nopinonoxalester, wurde mit 10 %iger Natronlauge verseift. Es entstand dabei Methylnopinon, das durch das Semicarbazon identifiziert wurde. Ausbeute gering.

Sabinenketon → Oxymethylensabinenketon:



10 g des nach den Angaben von Wallach[1]) aus dem sabinensauren Natrium hergestellten Sabinenketons (Sp. 213°) wurden in einen Kolben gegeben, in dem sich 2 g feine Natriumschnitzel und 60 g trockner Äther befanden. Durch

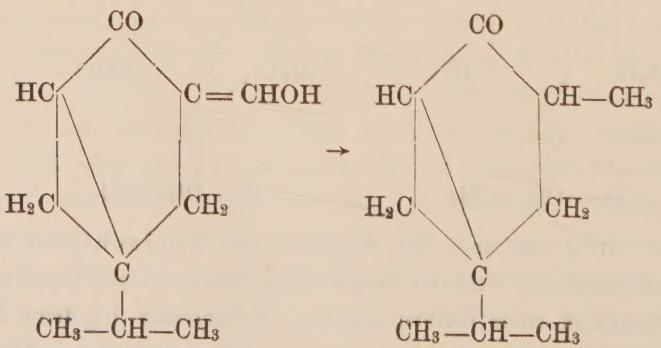
einen Tropftrichter ließ ich unter guter Eiskühlung des Kolbens 10 g Amylformiat langsam zufließen. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, und ein dicker gelber Brei des Natriumsalzes der Oxymethylenverbindung schied sich aus. Die Reaktionsmasse wurde über Nacht stehen gelassen, damit sich alles Natrium umsetzte, dann der Brei in Eiswasser gelöst, die ätherische Schicht abgehoben und die wäßrige Lösung mehrfach mit Äther ausgezogen zur Entfernung überschüssiger Ausgangsmaterialien. Beim Zusatz 30 %iger Essigsäure schied sich ein gelbliches Öl ab, das mit Wasserdampf übergetrieben und gereinigt wurde. In Eismischung erstarrte die milchige Flüssigkeit zu einer weißen Masse, die abgesaugt wurde. Ausbeute 4—5 g.

Nach der Lösung in Methylalkohol und Verdunsten desselben schied sich zunächst wieder ein Öl ab, das auf Eis fest wird und Kristalle bildet. Smp. 51—52°.

0,0912 g gaben 0,2418 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 72,3 %	72,31 %
H 8,2 %	8,15 %

Oxymethylensabinenketon → Methylsabinenketon:



1) A. **359**, 265 (1908).

3,8 g Oxymethylensabinenketon wurden in 30 g Methylalkohol gelöst und nacheinander mit 30 ccm $PdCl_2$-Lösung versetzt und reduziert. Die Substanz nahm die erforderliche Menge Wasserstoff auf. Die Reduktion ging etwas langsamer als bei dem Oxymethylennopinon.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergeblasen, ausgesalzen, ausgeäthert und der Äther über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand destilliert. Bei 220—221° ging die Hauptmenge (2,5 g) über.

Das Methylsabinenketon riecht angenehm kampferartig und bedeutend intensiver als das Sabinenketon.

0,1035 g gaben 0,2994 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C 78,95 %	78,89 %
H 10,53 %	10,30 %

Lebenslauf.

Ich, Ernst Lemien, preußischer Staatsangehörigkeit, wurde am 23. Oktober 1892 zu Glowitz auf Rügen geboren. Nach einem Vorbereitungsunterricht in Wilmshagen (Kreis Grimmen) besuchte ich zunächst die Realschule zu Greifswald von 1903—1906, dann von 1906—1911 die Oberrealschule zu Stargard (Pomm.), die ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Um Chemie zu studieren bezog ich die Universität Göttingen, an der ich zunächst 4 Semester studierte. Im S.-S. 1913 studierte ich in Rostock und vollendete dort mein Verbandsexamen. Seit W.-S. 1913/14 war ich wieder an der Georgia Augusta immatrikuliert.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Göttingen: Koch, Kötz, Riecke, Sielisch, Tammann, Wallach, Wilke-Dörfurt, Zsigmondy.

In Rostock: Heydweiller, Michaelis, Stoermer.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet.

Am 3. August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger in das Inf.-Reg. Nr. 82 zu Göttingen ein.